

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 16 日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/078388 A1

- (51) 国際特許分類: B22F 9/24, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002256
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-055768 2003 年 3 月 3 日 (03.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1038206 東京都中央区日本橋茅場町 2 丁目 6 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齋藤 昌幸 (SAITO, Masayuki) [JP/JP]; 〒2540076 神奈川県平塚市新町2番 73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 田中 大輔 (TANAKA, Daisuke); 〒1130033 東京都文京区本郷 1 丁目 1 5 番 2 号 第 1 三沢ビル Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METAL COLLOID AND CATALYST PRODUCED FROM SUCH METAL COLLOID

(54) 発明の名称: 金属コロイド及び該金属コロイドを原料とする触媒

(57) Abstract: A metal colloid comprising a solvent composed of water or a mixed solvent including water and an organic solvent, cluster particles composed of one or more metals, and a protective agent for protecting the cluster particles is characterized in that the protective agent is a polymeric material which can be bonded with one or more kinds of ions selected among alkaline earth metal ions, transition metal ions, rare earth metal ions, aluminum ion, and gallium ion. A metal colloid in which one or more kinds of ions selected among alkaline earth metal ions, transition metal ions, rare earth metal ions, aluminum ion, and gallium ion are bonded with a protective agent is also disclosed.

(57) 要約: 本発明は、水又は水及び有機溶媒の混合溶媒よりなる溶媒と、1 種又は 2 種以上の金属からなるクラスター粒子と、前記クラスター粒子を保護する保護剤と、からなる金属コロイドにおいて、前記保護剤は、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンの 1 種又は 2 種以上のイオンと結合可能な高分子材料であることを特徴とする金属コロイド、及び、保護剤にアルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンの 1 種又は 2 種以上のイオンと結合した金属コロイドである。

WO 2004/078388 A1

明細書

金属コロイド及び該金属コロイドを原料とする触媒

技術分野

本発明は、触媒製造等で使用される金属コロイドに関する。

背景技術

コロイドとは、溶媒に不溶な $1 \sim 100 \text{ nm}$ の金属、セラミクス等の微小粒子（クラスター粒子）が溶媒中に分散、懸濁した状態をいい、溶媒として液体を用いたコロイド溶液が一般に知られている。コロイドは、近年、触媒、光学・電気・磁気材料といった種々の分野の材料製造への応用が検討されている。コロイドを利用した材料製造の手法としては、例えば、触媒の製造ではコロイド溶液を被吸着物質（担体）に吸着させる方法がある。そして、かかる手法においてコロイドは、通常の水溶液及びバルク材料を適用するのとは異なり、クラスター粒子を構成する金属微粒子を直接的に被吸着対象物に高度に分散させることができるという利点を有するのである（コロイド溶液を用いた触媒の製造に関しては、例えば、特開2000-279818号広報及び特開2000-279824号広報のような先行技術がある）。

ところで、コロイドの溶媒は、通常、水あるいは水と有機溶媒との混合溶媒が用いられるが、コロイドを材料製造に用いる際にはコロイドの水に対する水溶性の良否は重要な要素である。コロイドに水溶性がないと使用時においてコロイド溶液に沈殿が生じ、取り扱いが困難となるばかりか、製造物の品質（分散性、均一性）にも影響を与えることとなるからである。

コロイドの水溶性改善の手法としては、コロイド溶液中に添加元素を添加する方法がある。本発明者等によれば、例えば、コロイドにナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンといった親水性イオンを添加することで、コロイドの水溶性を向上させ沈殿の発生は抑制ができる

ことが確認されている。

しかしながら、アルカリ金属イオンを添加したコロイド溶液を被吸着物に吸着させたり、コロイド溶液を蒸発させた場合、アルカリ金属の残留が生じる。この残留するアルカリ金属は、製品が触媒の場合には触媒毒として作用するおそれがあり、また、電子材料についても無視できない不純物として取り扱われる。

また、そもそもアルカリ金属イオン添加による水溶性向上の手法が適用できない場合がある。これは、ある組成の金属コロイドではクラスター粒子を吸着させるために溶液のpHを酸性（pH 5以上）にする必要があるが、アルカリ金属イオン添加による水溶性向上の効果を得的ためには溶液のpHを6以下にしなければならないため、このような金属コロイドを使用する際には、アルカリ金属イオンを添加しても意味がないのである。

以上の問題点を考えると、金属コロイドにあっては、それ自体の水溶性が良好で、水溶性向上のための添加物を必要としないものが好ましいと言える。そこで、本発明は以上のような背景のもとになされたものであり、水溶性が良好で沈殿の発生もない金属コロイドを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者等は、上記課題を解決するための手法として、コロイドを構成する保護剤の適正化により水溶性の確保が可能であるとした。保護剤とは、コロイド溶液中でコロイド粒子の周辺に化学的又は物理的に結合、吸着する化合物であって、コロイド粒子同志の凝集を抑制し粒径分布を適性範囲に制御し安定化させる高分子材料をいう。

即ち、本発明は、水又は水及び有機溶媒の混合溶媒よりなる溶媒と、1種又は2種以上の金属からなるクラスター粒子と、前記クラスター

粒子を保護する保護剤と、からなる金属コロイドにおいて、前記保護剤は、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンの1種又は2種以上のイオンと結合可能な高分子材料であることを特徴とする金属コロイドである。

本発明者等によれば、本発明に係る金属コロイドは、アルカリ金属イオンを含むことがなくても水溶性に富み、そのpH、液温に大きく左右されることなく沈殿の発生が少ない。

そして、本発明に係る金属コロイドが特に優れている点は、この金属コロイドにアルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンを結合させてもその水溶性が低下せずコロイドとして挙動することができる点にある。このアルカリ土類金属イオン等が結合する金属コロイドは、バイメタリックコロイドと同様の機能を有し、コロイドを被吸着物に吸着させることでクラスター粒子を構成する金属と、保護剤に結合するアルカリ土類金属等を同時に吸着させることができる。また、この保護剤にアルカリ土類金属等が結合する金属コロイドにおいては、クラスター粒子とアルカリ土類金属イオン等とが近接した状態にある。そのため、この金属コロイドをそのまま被吸着物に吸着させることで、クラスター粒子を構成する金属と、アルカリ土類金属等とを近接して吸着させることができるという利点がある。

ここで、本発明で保護剤となる高分子材料としては、分子中に窒素及び／又はカルボキシル基を有するものが好ましい。これらの元素、置換基を有する高分子材料は、窒素原子を有するものは配位結合、カルボキシル基を有するものはイオン結合、双方を有するものはキレート結合によってアルカリ土類金属イオン等と結合可能である。

そして、このような高分子材料の中でも、特に好ましいのは、分子中に窒素原子、カルボキシル基を多く有する材料である。本発明に係る金属コロイドでは、保護剤を構成する高分子材料が溶媒中で解離、イオン化することによる。そして、保護剤にアルカリ土類金属イオン

等が結合した場合、イオンと窒素原子又はカルボキシル基との結合により高分子材料の解離、イオン化が阻害されるおそれがある。そこで、窒素原子又はカルボキシル基を多く含有する高分子材料を保護剤とすることで、アルカリ土類金属イオン等の影響を受けても保護剤全体の解離、イオン化に影響を生じさせないようにするのである。

この窒素原子、カルボキシル基を多く含有する高分子材料とは、具体的には、下記のいずれかの条件を具備するものである。いずれの条件においても、下限値未満では水溶性を保持するのが困難だからであり、また、上限値以上の高分子材料を合成するのが困難であるという理由による。

(a) 高分子材料が窒素を含むものである場合には、窒素原子の数／(炭素原子の数＋窒素原子の数＋酸素原子の数)が0.08～0.4であること。

(b) 高分子材料がカルボキシル基を含むものである場合には、COOH原子団の数／(炭素原子の数＋窒素原子の数＋酸素原子の数)が0.02～0.3であること。

(c) 高分子材料が窒素元素とカルボキシル基の双方を含むものである場合には、(窒素原子の数＋COOH原子団の数)／(炭素原子の数＋窒素原子の数＋酸素原子の数)が0.02～0.4であること。

そして、以上の条件を具備する高分子材料の具体例としては、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、ポリ(N-カルボキシメチル)アリルアミン、ポリ(N,N-ジカルボキシメチル)アリルアミン、ポリ(N-カルボキシメチル)エチレンイミンが挙げられる。

一方、コロイドを構成するクラスター粒子としては、1種類の金属粒子がクラスターを形成しても良いが、バイメタリックコロイドのように複数の金属粒子がクラスターを形成していても良い。また、その

金属の種類もコロイド化が可能な金属であれば特に限定されることはない。即ち、コロイドを製造するためには、まず、目的の金属水溶液を製造しこの溶液中の金属イオンを還元して金属粒子（クラスター）とするのが一般的であり、このような操作によりコロイドを製造できる金属であれば本発明でもクラスター粒子を構成する金属とすることができる。一方、バリウムのようなアルカリ土類金属については、水溶液中で金属イオンを還元してバリウム単体のクラスター粒子とすることはできない。このクラスター粒子を構成する金属としては、金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムといった貴金属がそのコロイド化が容易であり、また、コロイドとしての用途も広いことから好ましい金属の例となる。

本発明に係る金属コロイドの製造は、まず、保護剤となる高分子材料を合成し、これとクラスター粒子となる金属の金属塩溶液とを混合することで製造可能である。この際、金属塩溶液中の金属イオンは還元されるとともに保護剤がクラスター粒子に吸着し、コロイド溶液となる。また、この金属コロイド溶液の保護剤にアルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンを結合させる際には、金属コロイド溶液にアルカリ土類金属等の金属塩水溶液を添加することで可能である。

また、本発明に係る金属コロイドの使用例としては、触媒の製造においては、金属コロイドを担体に含浸させてクラスター粒子金属及びアルカリ土類金属等を担持させる方法がある。また、金属コロイドを担体に含浸させず直接焼成してクラスター粒子金属（又はその酸化物）とアルカリ土類金属等（又はその酸化物）とが混合した触媒とする方法もある。この場合、保護剤である高分子材料は焼成にともない消失する。

更に、本発明に係る金属コロイドは電子材料膜の成膜にも適用可能

であり、いわゆるスピコート法により回転基板上に本発明に係る金属コロイドを適量滴下することにより所望の電子材料膜を成膜することができる。

図面の簡単な説明

図1は、本実施形態に係るコロイドをアルミナに吸着させた際のE P M A分析結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。本実施形態では、クラスター粒子となる金属として白金を、保護剤として、ポリエチレンイミン（以下、P E I と称する。）、ポリ（N-カルボキシメチル）アリルアミン（以下、P（C M）A A と称する。）、ポリ（N，N-ジカルボキシメチル）アリルアミン（以下、P（D C M）A A と称する。）、ポリ（N-カルボキシメチル）エチレンイミン（以下、P（D C）E I と称する。）の4種類の保護剤を用い、そして、補助金属としてアルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属に属する各種の金属のイオンを保護剤に結合させて金属コロイドを製造した。そして、これらの水溶性、吸着性を検討した。ここで、保護剤について、P E I については市販の試薬をもちいたが、それ以外の保護剤については、まずこれらを合成してから検討に供した。以下、合成した保護剤の製造、貴金属コロイドの製造、補助金属イオンの結合の順序で説明する。

A：保護剤の合成

① P（C M）A A の合成

N a O H 2 0 g（0.5 m o l）を水125 m L に溶解させた水溶液とクロロ酢酸47.3 g（0.5 m o l）を水100 m L に溶解させた水溶液とを混合し、これを50℃に加熱したポリアリルアミン28.5 g（モノマー相当0.5 m o l）を水50 m L に溶解させた溶

液中に攪拌しながら滴下して加えた。この溶液を 50℃で1時間攪拌を続けた後、溶液が pH 10 になるまで NaOH 水溶液を滴下し、さらに反応温度を 95℃に上昇させ反応を継続させた。反応の進行に伴い pH は小さくなるが、適宜 NaOH 水溶液を加え pH 10 を保持した。反応は pH の変化が見られなくなるまで継続した。

反応終了後、HNO₃ 水溶液を加えて白濁液とし、遠心分離機にて固体成分を沈降させた後、上澄み液を除去した。沈殿物に水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加え再溶解し、HNO₃ 水溶液にて沈降させ、再度遠心分離機にて固体成分を沈降させ、Na イオンを分離するため上澄み液を除去した。この操作を三回繰返し、P (CM) AA を 32.6 g (0.28 mol) 得た。

② P (DCM) AA : の合成

NaOH 80 g (2.0 mol) を水 500 mL に溶解させた水溶液とクロロ酢酸 189 g (2.0 mol) を水 400 mL に溶解させた水溶液とを混合し、これを 50℃に加熱したポリアリルアミン 28.5 g (モノマー相当 0.5 mol) を水 50 mL に溶解させた水溶液中に攪拌しながら滴下して加えた。この溶液を 50℃で1時間攪拌を続けた後、溶液が pH 10 になるまで NaOH 水溶液を滴下し、さらに反応温度を 95℃に上昇させ反応を継続させた。そして、P (CM) AA の製造と同様、適宜 NaOH 水溶液を加え pH 10 を保持した。反応は pH の変化が見られなくなるまで継続した。

反応終了後は、P (CM) AA の製造と同様、HNO₃ 水溶液を加え白濁液とし、遠心分離機にて固体成分を沈降させた後、上澄み液を除去した。沈殿物に水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加え再溶解し、HNO₃ 水溶液にて沈降させ、再度遠心分離機にて固体成分を沈降させ、上澄み液を除去した。この操作を三回繰返し、P (DCM) AA を 58.8 g (0.34 mol) 得た。

③ P (CM) EI の合成

NaOH 40 g (1.0 mol) を水 250 mL に溶解させた水溶

液と、クロロ酢酸 94.5 g (1.0 mol) を水 200 mL に溶解させた水溶液とを混合し、50℃に加熱したポリエチレンイミン 28.5 g (モノマー相当 0.5 mol) / 水 50 mL 溶液中に攪拌しながらこれを滴下して加えた。溶液を 50℃で1時間攪拌を続けた後、溶液が pH 10 になるまで NaOH 水溶液を滴下し、さらに反応温度を 95℃に上昇させ反応を継続させた。P (CM) AA の製造と同様、適宜 NaOH 水溶液を加え pH 10 を保持した。反応は pH の変化が見られなくなるまで継続した。

反応終了後、HNO₃ 水溶液を加え白濁液とし、遠心分離機にて固体成分を沈降させた後、上澄み液を除去した。沈殿物に水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を加え再溶解し、HNO₃ 水溶液にて沈降させ、再度遠心分離機にて固体成分を沈降させ、上澄み液を除去した。この操作を三回繰り返し、P (CM) EI を 58.8 g (0.34 mol) 得た。

B : 金属コロイドの製造

① PEI 保護白金コロイド (以下、Pt-PEI コロイドとする。) の製造

Pt 2 g 相当のジニトロジアンミン白金溶液に、PEI を 8 g、水 2000 mL を加え加熱還流し、これにジメチルアミンボラン 3.17 g を水 600 mL に溶解させた溶液を滴下し白金を還元した。そして、溶液を濃縮して 4 wt % Pt-PEI コロイドを得た。

② P (CM) AA 保護白金コロイド (以下、Pt-P (CM) AA コロイドとする。) の製造

Pt 2 g 相当のジニトロジアンミン白金溶液に、P (CM) AA を 8 g、水 2000 mL を加え加熱還流し、これにジメチルアミンボラン 1.59 g を水 600 mL に溶解させた溶液を滴下し白金を還元した。そして、溶液を濃縮して 4 wt % Pt-P (CM) AA コロイドを得た。

③ P (DCM) AA 保護白金コロイド (以下、Pt-P (DCM) AA コロイドとする。) の製造

Pt 2 g 相当のジニトロジアンミン白金溶液に、P (DCM) AA を 8 g、水 2000 mL、エタノール 500 mL を加え加熱還流して白金を還元した。そして、溶液を濃縮して 4 wt % Pt-P (DCM) AA コロイドを得た。

④ P (CM) EI 保護白金コロイド (以下、Pt-P (CM) EI コロイドとする。) の製造

Pt 2 g 相当のジニトロジアンミン白金溶液に、P (CM) EI を 8 g、水 2000 mL、エタノール 500 mL を加え加熱還流して白金を還元した。そして、溶液を濃縮して 4 wt % Pt-P (CM) EI コロイドを得た。

C : アルカリ土類金属イオン等の結合

アルカリ土類金属イオン等の結合は、製造した各種の白金コロイドに、各種金属塩溶液を添加することにより行った。ここでは、20 mg の白金相当のコロイド (0.5 g) に各種金属塩溶液と水とを添加して全体で 50 mL となるようにした。このとき金属塩溶液の添加量は、金属コロイド溶液全体に対する金属含有量が 1 mg、2 mg、5 mg、10 mg、20 mg となるようにした。また、本実施形態で検討した金属の種類及びその塩は表 1 の通りである。

表 1

	金属種	金属塩
アルカリ土類金属	Mg Ca Sr Ba	Mg (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Ca (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O Sr (NO ₃) ₂ Ba (CH ₃ COO) ₂
遷移金属	Y Zr Cr Mn Fe Co Ni Ru Rh Pd Cu Zn In	Y (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O ZrO (NO ₃) ₂ · H ₂ O Cr (NO) ₃ · 9H ₂ O Mn (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Fe (NO ₃) ₃ · 9H ₂ O Co (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Ni (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O Ru (NO ₃) ₃ Rh (NO ₃) ₂ Pd (NO ₃) ₂ Cu (NO ₃) ₂ · 3H ₂ O AgNO ₂ Zn (NO ₃) ₂ · 3H ₂ O Cd (NO ₃) ₂ · 4H ₂ O In (NO ₃) ₃ · xH ₂ O
希土類金属	La Ce Sm Nd Eu	La (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Ce (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Pr (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Sm (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Nd (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O Eu (NO ₃) ₃ · 6H ₂ O
その他	Al Ga	Al (NO ₃) ₃ · 9H ₂ O Ga (NO ₃) ₃ · xH ₂ O

水溶性試験

まず、製造した各金属コロイドについて、コロイドの水溶性の良否を検討した。この検討は、製造後のコロイド溶液を24時間静置し、その際の沈殿の有無を調査することにより行なった。

表2は、PEIを保護剤としたときの補助金属の種類による水溶性検討の結果を示すものである。表2によると、本実施形態で製造した金属コロイドは補助金属イオン含有量10mgでは、その種類に関わらず沈殿の発生がなく良好な水溶性を有することがわかる。

表2

金属イオン 含有量	助触媒金属イオンの種類			
	アルカリ土類金属 イオン	遷移金属イオン	希土類金属イオン	その他 (Al, Ga)
1mg	○	○	○	○
2mg	○	○	○	○
3mg	○	○	○	○
10mg	○	○	○	○
20mg	○	×	×	×

○ 沈殿発生なし

× 沈殿発生あり

また、表3は、遷移金属の中でZrを補助金属イオンとしたときの保護剤の種類による水溶性の検討結果を示す。この表3からは本実施形態で製造した金属コロイドは、金属イオン含有量2mg以下で保護剤によらず概ね水溶性が良好となる。

表 3

Z r 量	保護剤			
	PEI	P (CM) AA	P (DCM) AA	P (CM) EI
1 m g	○	○	○	○
2 m g	○	○	○	○
5 m g	○	△	○	○
1 0 m g	○	×	×	×
2 0 m g	×	×	×	×

○ 沈殿発生なし

△ わずかに沈殿発生

× 沈殿発生あり

吸着性試験

次に、製造した金属コロイドについて吸着性の検討を行なった。この検討は、まず、補助金属の種類による吸着性を検討すべく、保護剤として P E I を用い各金属イオン濃度の金属コロイドを以下の方法でアルミナに吸着させた。

2 0 m g P t 相当の P E I コロイド溶液 (0 . 5 g) に任意量の各種イオン量水溶液及び水を加え 5 0 m L とした溶液にアルミナ 1 g を加えた後、激しく攪拌しながらアンモニアを加え p H 1 0 にしてコロイドをアルミナに吸着させた。

そして、吸着後のコロイド溶液を濾過して上澄み液を取り出し、上澄み液 1 m L に王水 5 m L を加えて加熱還流し、更に 1 0 m L にメスアップして I C P で分析した。この結果、上澄み液中の金属イオン量が、ブランクである吸着前のコロイド溶液との白金濃度、金属イオン濃度

の差により吸着性を判定した。その結果を表 4 に示す。

表 4

助触媒金属 イオン (M^{N+}) 含有量	吸着前*		吸着後							
	Pt	M^{N+}	C a		B a		遷移金属		希土類金属	
			Pt	M^{N+}	Pt	M^{N+}	Pt	M^{N+}	Pt	M^{N+}
1mg	40	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
2mg	40	4	<1	1.07	<1	1.03	<1	<1	<1	<1
5mg	40	10	<1	1.85	<1	1.75	<1	<1	<1	<1
10mg	40	20	<1	4.02	<1	3.64	<1	<1	<1	<1
20mg	40	40	<1	7.7	<1	7.80	—	—	—	—

(単位：ppm)

— 沈殿発生のため測定不能

* 吸着前の白金濃度及び助触媒金属イオン濃度は、助触媒金属イオンの種類によらず一定である。

表 4 から分かるように、アルカリ土類金属イオンを結合させたものについては、補助金属イオン 2 mg 以下の金属コロイドで概ね吸着していることが考えられる。また、遷移金属イオン、希土類金属イオンを用いた場合では、各金属イオン成分は殆ど観察されないことから、これら金属イオンについては、Pt コロイドのポリエチレンイミン部位に結合しアルミナ上に吸着担持されていることが示唆された。

次に、保護剤の種類による吸着性の相違を検討した。ここでは、金属イオンとして Zr イオンを結合させた各金属コロイドを以下の方法によりアルミナに吸着させた。

PEI-Pt コロイドについては、20 mg-Pt 相当のコロイド

溶液（0.5 g）に、Zr イオン量 1 mg 相当の $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液及び水を加え 50 mL とした溶液にアルミナ 1 g を加えた後、激しく攪拌しながらアンモニアを加え pH 10 にしてコロイドをアルミナに吸着させた。一方、P (CM) AA-Pt コロイド、P (DCM) AA-Pt コロイド、P (CM) EI-Pt コロイドについては、20 mg-Pt 相当のコロイド溶液（0.5 g）に Zr イオン量 1 mg 相当の $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液及び水を加え 50 mL とした溶液にアルミナ 1 g を加えた後、激しく攪拌しながら硝酸を加え pH 4 に調整してコロイドをアルミナ上に吸着させた。

そして、吸着後のコロイド溶液の上澄み液の白金濃度、金属イオン濃度の測定は、蒸気と同様に行いそれぞれの吸着性を判定した。その結果を表 5 に示す。

表 5

吸着前		PEI		P (CM) AA		P (DCM) AA		P (CM) EI	
Pt	Zr	Pt	Zr	Pt	Zr	Pt	Zr	Pt	Zr
40	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

（単位：ppm）

表 5 から分かるように、各金属コロイドの吸着後の上澄み液には Pt、Zr イオンが殆ど検出されなかった。これらの金属コロイドが Pt、Zr をアルミナに有効に吸着させたことが確認された。

吸着状態の確認

最後に、保護剤が PEI であり、貴金属が Pt で金属イオンが Ce である金属コロイドを吸着させたアルミナについて Pt、Ce の吸着状態を検討した。このときの金属コロイドの製造は、上記と同様の P

t-PEIコロイドに、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液をCe含有量が10mgとなるように添加して製造した。また、金属コロイドのアルミナへの吸着は、上記と同様とした。

吸着後の分析はEPMAに面分析により行った。図1はEPMA分析（線分析）の結果を示す。この分析結果から、アルミナ上には、Pt、Ceが単独状態となっている粒子の存在が確認されず、各金属元素が近接した粒子が吸着していること確認された。

請求の範囲

1. 水又は水及び有機溶媒の混合溶媒よりなる溶媒と、1種又は2種以上の金属からなるクラスター粒子と、前記クラスター粒子を保護する保護剤と、からなる金属コロイドにおいて、

前記保護剤は、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンの1種又は2種以上のイオンと結合可能な高分子材料であることを特徴とする金属コロイド。

2. 水又は水及び有機溶媒の混合溶媒よりなる溶媒と、1種又は2種以上の金属からなるクラスター粒子と、前記クラスター粒子を保護する保護剤と、からなる金属コロイドにおいて、

前記保護剤は、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンの1種又は2種以上のイオンと結合可能な高分子材料よりなり、

前記保護剤にアルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオン、アルミニウムイオン、ガリウムイオンの1種又は2種以上のイオンが結合していることを特徴とする金属コロイド。

3. 保護剤は、分子中に窒素及び／又はカルボキシル基を有する高分子材料である請求項1又は請求項2記載の金属コロイド。

4. 保護剤を構成する高分子材料が下記のいずれかの条件を具備するものである請求項3記載の金属コロイド。

(a) 高分子材料が窒素を含むものである場合

窒素原子の数／（炭素原子の数＋窒素原子の数＋酸素原子の数）が0.08～0.4であること。

(b) 高分子材料がカルボキシル基を含むものである場合

COOH原子団の数／（炭素原子の数＋窒素原子の数＋酸素原子の数）が0.02～0.3であること。

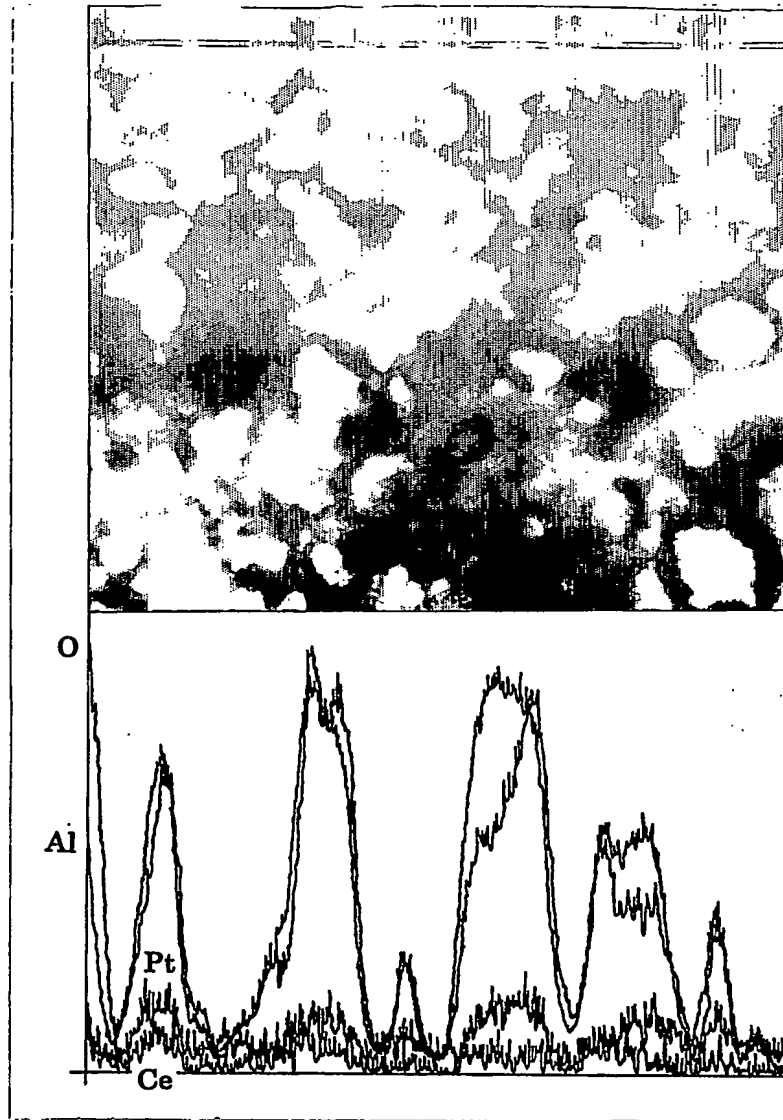
（c）高分子材料が窒素原子とカルボキシル基の双方を含むものである場合

（窒素原子の数＋COOH原子団の数）／（炭素原子の数＋窒素原子の数＋酸素原子の数）が0.02～0.4であること。

5. 保護剤は、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ポリ（N-カルボキシメチル）アリルアミン、ポリ（N,N-ジカルボキシメチル）アリルアミン、ポリ（N-カルボキシメチル）エチレンジアミンのいずれかである請求項1～請求項4記載の金属コロイド。

6. クラスター粒子は、金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの少なくとも一種の金属よりなる請求項1～請求項5記載の金属コロイド。

7. 請求項1～請求項6記載の金属コロイドを焼成してなる触媒。



分析位置

图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP2004/002256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F9/24, B22F9/00, B01J13/00, B01J23/42, B01J23/44, B01J23/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F9/24, B22F9/00, B01J13/00, B01J23/42, B01J23/44, B01J23/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-241813 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; Par. Nos. [0023] to [0025] (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June, 2004 (02.06.04)Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/24, B22F9/00, B01J13/00, B01J23/42
B01J23/44, B01J23/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/24, B22F9/00, B01J13/00, B01J23/42
B01J23/44, B01J23/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-241813 A (バンドー化学株式会社) 2002.08.28, 特許請求の範囲, 段落【0023】-【0025】 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.2004

国際調査報告の発送日

15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛

4K

9269

電話番号 03-3581-1101 内線 3435